





UREA GREASE COMPOSITION

Patent number: JP10121080
Publication date: 1998-05-12
Inventor: OZAKI KOYO; MUNAKATA TOMOO; YOSHIDA TSUYOSHI; MASUMORI RIYUUICHI
Applicant: SHOWA SHELL SEKIYU
Classification:
- international: C10M141/12; C10M169/06; C10M141/12; C10M139/00; C10M137/04; C10M169/06; C10M115/08; C10M139/00; C10M137/04; C10N10/12; C10N30/00; C10N30/06; C10N40/02; C10N40/04; C10N50/10
- european: C10M169/06
Application number: JP19960297278 19961018
Priority number(s): JP19960297278 19961018

Also published as:

 WO9817748 (A1)
 EP0960180 (A1)
 TR9900840T (T2)
 AU722529 (B2)

Abstract of JP10121080

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a urea grease composition being excellent in friction characteristics and nonabrasiveness and not causing deterioration of a seal material by mixing a urea grease with two specified compounds as additives. **SOLUTION:** A urea grease is mixed with a sulfided molybdenum dialkyldithiocarbamate (A) represented by formula I (wherein R<1> and R<2> are each a 1-24C alkyl; m+n=4; m is 0-3; and n is 4-1) and a triphenyl phosphate (B) represented by formula II. Component A is in the form of a powder and is used in an amount of 0.5-10wt.% based on the entire weight. Component B is in the form of a normally solid powder having a melting point of 50 deg.C and is used in an amount of 0.1-10wt.% based on the entire weight of the base grease. The urea compound used as a thickening agent may be of any type and is exemplified by urea or tirurea. The base oil used comprises a mineral oil and/or a synthetic oil, and the urea compound as a thickening agent is used in an amount of 2-35wt.% based on the total weight of the base oil and the urea compound. The obtained mixture is further mixed with various additives such as an antioxidant, a rust preventive, an extreme pressure agent and a polymer to obtain a urea grease composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-121080

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 141/12

C 1 0 M 141/12

169/06

169/06

// (C 1 0 M 141/12

139: 00

137: 04)

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-297278

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 10 月 18 日

(71) 出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都港区台場二丁目 3 番 2 号

(72) 発明者 尾崎 幸洋

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(72) 発明者 宗像 智郎

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(72) 発明者 吉田 強

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 昭

和シェル石油株式会社内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外 1 名)

最終頁に続く

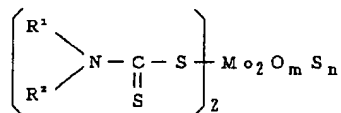
(54) 【発明の名称】 ウレアグリース組成物

(57) 【要約】

【課題】 摩擦特性や耐摩耗性に優れ、シール材を劣化させることのないウレアグリース組成物の提供。

【解決手段】 ウレアグリースに添加剤として (A) 式

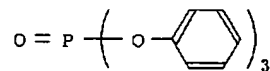
【化 1】



(式中、 R^1 と R^2 は炭素数1～24のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $m+n=4$ であり、かつ m は0～3、 n は4～1である)で示される硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、

(B) 式

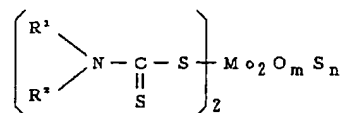
【化 2】



で示されるりん酸トリフェニル、とを配合したことを特徴とするウレアグリース組成物。

【特許請求の範囲】

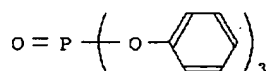
【請求項1】 ウレアグリースに添加剤として（A）式【化1】



（式中、 R^1 と R^2 は炭素数1～24のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $m+n=4$ であり、かつ m は0～3、 n は4～1である）で示される硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、

（B）式

【化2】



で示されるりん酸トリフェニル、とを配合したことを特徴とするウレアグリース組成物。

【請求項2】 ウレアグリース組成物全量に対して、

（A）0.5～10重量%、（B）0.1～10重量%を配合した請求項1記載のウレアグリース組成物。

【請求項3】 増ちょう剤であるウレア化合物が、基油とウレア化合物の合計量に対して2～35重量%である請求項1または2記載のウレアグリース組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、摩擦特性や耐摩耗性が優れ、かつクロロブレンゴムやポリエステル樹脂等の耐シール性に良好なウレアグリースに関し、詳しくは自動車の等速ジョイント、ボールジョイント、ホイールベアリングおよび鉄鋼、産業機械、工作機械等の諸工業設備における軸受、歯車などの潤滑箇所に適用できる。

【0002】

【従来技術】オイルショック以降、石油価格の高騰を契機に各産業界においては省資源、省エネルギー指向が定着し、その影響を強く反映している。

【0003】自動車業界においては、一般の乗用車の小型化、軽量化が進められ、FF化に伴なって等速ジョイント（Constant Velocity Joint以下CVJと略する）を使用する車両が増加してきた。またCVJは、4WD車や4輪独立懸架のFR車にも採用され、需要は拡大傾向になってきた。CVJは、等速自在継ぎ手とも呼ばれ、角速度やトルクを等しく保ちながら回転を伝達する継ぎ手であり、各種の形式がある。その用途によって使い分けられるが使用される潤滑剤も最近の自動車の高出力・高速化そしてCVJ自体の軽量化に伴ない、より一段と厳しくなっており、摺動部の摩擦・摩耗を低減するグリースが要求される。また、CVJにはグリースの漏洩防止や外部からの異物や水の侵入防止のためにシールブーツ材を取り付ける必要があ

り、この材料としては、クロロブレンゴムが最も一般的に使用されているが、ポリエステル樹脂も多く使用されている。

【0004】低摩擦かつ耐摩耗性に優れるグリースは、車の発進加速時や走行時の車体の振動・騒音を抑制する。そして、その抑温効果からシールブーツ材の耐久性も向上させることができるが、過度な温度上昇は、シールブーツ材の老朽化や潤滑剤の劣化を促進し、CVJの寿命を著しく損う。

【0005】一方、鉄鋼業界においては、技術革新に伴い機械設備の連続化がさらに進むとともに製品の高品質化、生産工程能力の向上、装置の信頼性確保等が強く求められている。これら機械装置に使用されるグリースは、高熱、水との接触、スケールなどの異物の侵入の可能性が高いなどの悪環境下であり、昼夜連続の苛酷な使用条件にさらされるため潤滑条件は非常に厳しい。機械部品の長寿命化や突発的な故障を極力防ぐために摩擦・摩耗を低減し、耐シール性に優れたグリースが要求されている。また産業機械、工作機械などの潤滑箇所は、摩擦が大きく摩耗が進行すると機械の精度が低下し、機械部品を交換しなければならない。このように摩擦を低減し、摩耗を防ぐことがこの用途においても重要な課題である。

【0006】このため前述した潤滑箇所では、従来、硫化油脂や硫化オレフィンなどの硫黄系、ナフテン酸鉛、金属ジチオホスフェート、金属ジチオカーバメイト系添加剤等を使用したリチウム系グリースが用いられてきた。また最近では、リチウム系グリースよりも耐熱性に優れるリチウムコンプレックスグリースやウレアグリースを使用する例が増えてきている。

【0007】このような状況の中で代表的な先行技術としては、ウレアグリースにおいて硫黄を含まない有機添加剤としてアロマティックアミンホスフェートを用いたグリースがUSP4,514,312号に開示されている。また、USP4,840,740号の技術は、ウレアグリースに有機モリブデン化合物とジチオリン酸亜鉛を併用したグリースを開示している。特公平4-34590号の技術は、ウレアグリースに①硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと②硫化油脂、硫化オレフィン、トリクレジルホスフェート、トリアルキルチオホスフェート、ジアルキルジチオリン酸亜鉛からなる群から選択された1種または2種以上の組み合わせよりなる硫黄-リン系極圧添加剤を必須成分として含有するものである。

【0008】しかしながら、これらの先行技術におけるグリースは、摩擦や摩耗低減効果が認められるものもあるがまだ十分に満足できるものとは言えない。また、高温下でシール材を劣化してしまう欠点もある。例えば、アロマティックアミンホスフェートやナフテン酸鉛は、ポリエステル樹脂を、硫化油脂はクロロブレンゴム

をそれぞれ劣化させるという欠点があり、また硫化オレフィン、クロロブレンゴムやポリエステル樹脂をいずれも著しく劣化させるという欠点がある。

【0009】なお、他の先行技術としては、硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンとトリフェニルフォスホロチオネートとを添加剤として用いる技術が特開平8-157859号公報に、また、増ちょう剤として1,2-ヒドロキシ脂肪酸のリチウム石けん、リン酸トリエチルやリン酸トリフェニルのようなリン酸エステルから生成するリン酸リチウム塩、ほう酸ジリチウム塩を用いたものが特開昭62-275197号公報にそれぞれ記載されている。さらにウレア化合物にリン酸エステル油を用いたグリース組成物が特開平3-231993号公報に記載されている。

【0010】

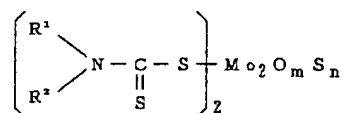
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述した従来技術の状況に鑑みてなされたものであり、摩擦特性や耐摩耗性に優れ、シール材を劣化させることのないウレアグリース組成物を提供する点にある。

【0011】

【構成】本発明は、ウレアグリースに添加剤として

(A) 式

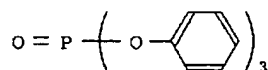
【化3】



(式中、 R^1 と R^2 は炭素数1～24のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $m+n=4$ であり、かつ m は0～3、 n は4～1である)で示される硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンと、

(B) 式

【化4】



で示されるりん酸トリフェニル、とを配合したことを特徴とするウレアグリース組成物に関する。

【0012】(A)の硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンは、いずれも融点の高い化合物であり、その例としては、硫化ジエチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジブチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジイソブチルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジアミルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジイソアミルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジラウリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化ジステアリルジチオカルバミン酸モリブデン、硫化 n ブチル、2-エチルヘキシルジチオカルバミン酸モリブデンなどを挙げることができ、これらは、

いずれも粉末の形で混合するが、その添加量は全量に対し、0.5～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。0.5重量%未満の場合には、耐摩擦性や耐摩耗性の向上についての効果が不充分であり、また10重量%を越えても効果の一層の増大はない。

【0013】(B)のりん酸トリフェニルは融点50℃で常温固体のものであり、配合に際しては、この粉末を50℃以上の基グリースにブレンドすることができる。その使用量は、全量に対し0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。0.1重量%未満の場合には、摩擦、摩耗特性の向上が見られず、また10重量%を越えても一層十分な潤滑性能を発揮することができない。

【0014】増ちょう剤として用いられるウレア化合物としては、公知のウレア系増ちょう剤のいずれをも使用することができ、特にその種類に制限はない。例えば、ジウレア、トリウレア、テトラウレアなどを挙げることができる。

【0015】基油としては、鉱油および/または合成油を用いる。増ちょう剤としてのウレア化合物は、基油とウレア化合物の合計量に対して一般に2～35重量%になる量を使用することができる。

【0016】また、本発明の組成物には、さらに酸化防止剤、防錆剤、極圧剤、ポリマーなどの各種添加剤を加えることができる。

【0017】

【実施例及び比較例】本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、これらの例によって何ら限定されるものではない。表1～表5に示す配合割合(いずれも重量%で示す)で基グリースに添加剤を加え、三本ロールミルで処理し、実施例と比較例のグリースを得た。基グリースの組成内容は、次に示す通りである。なお、基油は、100℃の粘度が15mm²/secの精製鉱油を用いた。

【0018】I. ジウレアグリース

基油中で1モルのジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートと2モルのオクチルアミンを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散してグリースを得た。このウレア化合物の含有量は、基油とウレア化合物の合計量に対して10重量%となるように使用した。

【0019】II. テトラウレアグリース

基油中で2モルのジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートと2モルのオクチルアミンおよび1モルのエチレンジアミンを反応させ、生成したウレア化合物を均一に分散してグリースを得た。このウレア化合物の含有量は、基油とウレア化合物の合計量に対して15重量%となるように使用した。

【0020】III. リチウムコンプレックスグリース

基油中でひまし油硬化脂肪酸を溶解し、中和するに必要な水酸化リチウム水溶液を加え、反応を行いながら脱水

した。脱水終了後、さらにアゼライン酸を加え、中和当量の水酸化リチウム水溶液を用いて反応を行い、生成したアゼライン酸リチウムと12ヒドロキシステアリン酸リチウム石けんとを均一に混合分散してグリースを得た。石けん含有量は、基油と増ちょう剤の合計量に対し、増ちょう剤としての12ヒドロキシステアリン酸リチウムが7.5重量%、アゼライン酸リチウムが2.5重量%になるように使用した。

【0021】表中の摩擦係数、耐摩耗性およびシール材との適合性について以下の試験を行い、評価した。

【0022】(1) 摩擦係数

ファレックス試験機を用いて、次の条件により15分後の摩擦係数を求めた(IP241/69に準拠)。

回転数 : 290rpm

荷重 : 200lb

温度 : 室温

時間 : 15分

グリース量 : 試験片にグリースを約1g塗布

【0023】(2) 耐摩耗性

四球式摩耗試験 ASTM D2226による。

回転数 : 1200rpm

荷重 : 40kgf

温度 : 75℃

時間 : 60分

【0024】(3) シール材との適合性

JIS K6301の加硫ゴム物理試験に準拠し、シール材がクロロブレンゴムまたはポリエステル樹脂である場合について、次の条件によりそれぞれのグリース組成物に浸漬してテストした。その試験前、試験後の引張り強さと伸びを測定し、それぞれの変化率を求めた。

温度 : 140℃

浸漬時間 : 96hrs

【0025】

【表1】

			実 施 例			
			1	2	3	4
組成	基グリース	ジウレアグリース テトラウレアグリース	96.5	94.5	96.0	94.0
	wt %	A-1 * ¹	3.0		3.0	5.0
		A-2 * ²		5.0		
		B * ³	0.5	0.5	1.0	1.0
		合 計	100.00	100.00	100.00	100.00
試験結果	摩擦係数 (μ)		0.092	0.089	0.090	0.084
	耐摩耗性 (mm)		0.42	0.40	0.41	0.41
	クロロブレンゴム	引張り強さ変化率 (%)	-6.4	-5.3	+1.3	-5.2
		伸び変化率 (%)	-2.9	+0.9	+18.7	+5.2
	ポリエステル樹脂	引張り強さ変化率 (%)	+2.5	-4.5	-20.7	-6.8
		伸び変化率 (%)	+14.0	-7.8	-15.1	-11.4

*¹: A-1は硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンであってVanderbilt社のMOLYVAN Aである。

*²: A-2は硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンであって旭電化工業(株)のサクラール600である。

*³: Bはりん酸トリフェニルである。

【0026】

【表2】

			実 施 例		
			5	6	7
組成 wt %	基グリース	ジウレアグリース テトラウレアグリース	95.0	96.0	93.0
	添加剤	A-1 * ¹		2.0	2.0
		A-2 * ²	3.0	1.0	3.0
		B * ³	2.0	1.0	2.0
合 計			100.00	100.00	100.00
試験 結果	摩擦係数 (μ)		0.083	0.088	0.082
	耐摩耗性 (mm)		0.41	0.42	0.38
	クロロブレンゴム	引張り強さ変化率 (%)	-6.3	-8.1	-3.9
		伸び変化率 (%)	+5.6	+5.2	+4.1
	ポリエステル樹脂	引張り強さ変化率 (%)	-14.6	-16.5	-4.8
		伸び変化率 (%)	-1.9	-10.6	-5.9

【0027】

【表3】

			比 較 例			
			1	2	3	4
組成 wt %	基グリース	ジウレアグリース テトラウレアグリース リチウムコンプレックスグリース	99.5	98.0	97.0	98.0
	添加剤	A-1 * ¹	0.5	2.0	3.0	2.0
		A-2 * ²				
		B * ³				
		Vanlube 692 * ⁴				
		Lubrizol 1360 * ⁵				
		Lubrizol 5006 * ⁶				
		Lubrizol 5340L * ⁷				
		トリクレジルフォスフェート ダイループ L-30 (ナフテン酸鉛)				
	合 計		100.00	100.00	100.00	100.00

*¹: A-1は硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンであって
Vanderbilt社のMOLYVAN Aである。

*²: A-2は硫化ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンであって
旭電化工業(株)のサクラループ600である。

*³: Bはりん酸トリフェニルである。

*⁴: Vanlube 692はR. T. Vanderbilt Co.
Inc.の商品名で、アロマティックアミンフォスフェートよりなる粘
稠な液体(190 SUS/100℃)である。

*⁵: Lubrizol 1360はジアルキルジチオリン酸亜鉛である。

*⁶: Lubrizol 5006は硫化油脂である。

*⁷: Lubrizol 5340Lは硫化オレフィンである。

【0028】

【表4】

			比 較 例			
			5	6	7	8
組成 wt %	基グリース	ジウレアグリース テトラウレアグリース リチウムコンプレックスグリース	95.0	95.5	94.0	95.0
	添加剤	A-1 * ¹	3.0			3.0
		A-2 * ²		3.0	3.0	
		B * ³				
		Vanlube 692 * ⁴				
		Lubrizol 1360 * ⁵	2.0			
		Lubrizol 5006 * ⁶		1.0		
		Lubrizol 5340L * ⁷			1.0	
		トリクレジルフォス フェート		0.5	2.0	
		ダイループ L-30 (ナフテン酸鉛)				2.0
合 計		100.00	100.00	100.00	100.00	

【0029】

【表5】

			比 較 例		
			9	10	
組成 wt %	基グリース	ジウレアグリース テトラウレアグリース リチウムコンプレックスグリース	96.5	95.0	
	添加剤	A-1	* ¹	3.0 0.5	3.0 2.0
		A-2	* ²		
		B	* ³		
		Vanlube 692	* ⁴		
		Lubrizol 1360	* ⁵		
		Lubrizol 5006	* ⁶		
		Lubrizol 5340L	* ⁷		
		トリクレジルフォス フェート			
		ダイループ L-30 (ナフテン酸鉛)			
合 計		100.00	100.00		

【0030】

【表6】

			比 較 例			
			1	2	3	4
試験 結果	摩擦係数 (μ)		0.144	0.126	0.116	0.120
	耐摩耗性 (mm)		0.56	0.58	0.44	0.51
	クロロブレンゴム	引張り強さ変化率 (%)	-5.3	-12.1	-18.4	-9.4
		伸び変化率 (%)	-0.4	-4.1	-2.2	+29.5
	ポリエステル樹脂	引張り強さ変化率 (%)	-1.9	-14.2	-4.9	-36.0
		伸び変化率 (%)	-3.2	+8.8	-0.5	-38.6

【0031】

【表7】

			比較例			
			5	6	7	8
試験結果	摩擦係数 (μ)		0.103	0.123	0.119	0.123
	耐摩耗性 (mm)		0.41	0.41	0.42	0.44
	クロロブレンゴム	引張り強さ変化率 (%)	-16.9	-53.0	-74.8	-13.2
		伸び変化率 (%)	+34.1	-31.5	-81.3	+23.9
	ポリエステル樹脂	引張り強さ変化率 (%)	+2.7	-17.7	-52.7	-43.2
		伸び変化率 (%)	+34.3	-8.2	-54.0	-70.6

【0032】

【表8】

			比較例	
			9	10
試験結果	摩擦係数 (μ)		0.119	0.117
	耐摩耗性 (mm)		0.40	0.41
	クロロブレンゴム	引張り強さ変化率 (%)	-10.0	-16.6
		伸び変化率 (%)	+0.8	+7.6
	ポリエステル樹脂	引張り強さ変化率 (%)	+9.0	+7.2
		伸び変化率 (%)	+23.3	+28.8

【0033】

【評価】実施例1～7の摩擦係数は、比較例1～10に較べてすべて小さく、良好な結果が得られている。耐摩耗性については、比較例5、6、7、9および10が実施例と同程度の良い結果を与えている。しかし、これらの比較例は、クロロブレンゴムあるいは、ポリエステル樹脂との適合性に劣っている。例えば、比較例5はクロロブレンゴムおよびポリエステル樹脂の伸び変化率が大い。比較例6は、クロロブレンゴムの引張り強さおよび伸び変化率が大い。比較例7はクロロブレンゴムおよびポリエステル樹脂の引張り強さおよび伸び変化率が著しく大い。比較例9および10はポリエステル樹脂の伸び変化率がやゝ大い。実施例1～7は、摩擦係数、耐摩耗性に優れ、かつクロロブレンゴムやポリエステル樹脂のシール材に対しても適合性に優れていること

が明らかである。また、比較例1～3は、本発明の添加剤の一方を含んでいるため変化率の点ではかなり良い結果を示すものもあるが、摩擦係数や耐摩耗性の点で劣っている。

【0034】

【効果】

(1) 本発明のグリースは、低摩擦係数を有し耐摩耗性に優れる。その結果、自動車の等速ジョイントの振動や騒音を抑制する。また、自動車のボールジョイントやホイールベアリングおよびその他諸工業機械設備の摩耗を低減し、機械部品の寿命向上に貢献できる。

(2) 本発明グリースは、クロロブレンゴムおよびポリエステル樹脂との適合性に優れ、高温下においても密封装置のシール材の劣化を遅延する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
(C 1 0 M 169/06		
115:08		
139:00		
137:04)		
C 1 0 N 10:12		
30:00		
30:06		
40:02		
40:04		
50:10		

(72)発明者 益森 隆一
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和
シェル石油株式会社内